

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07169466 A**

(43) Date of publication of application: **04.07.95**

(51) Int. Cl

H01M 4/62

H01M 4/32

(21) Application number: **05343553**

(22) Date of filing: **15.12.93**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
YANO MUTSUMI
NOGAMI MITSUZO
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To shorten aging time by use of COF_2 powder to hasten the transfer to a post process such as chemical treatment.

CONSTITUTION: A paste type nickel positive electrode obtained by filling a slurry obtained by kneading an active material powder mainly consisting of nickel hydroxide, a Co compound soluble to an alkaline electrolyte, and a thickener solution obtained by dissolving a thickener to water together in the pores of a porous current collector, and drying and solidifying

it is housed in a battery can. The alkaline electrolyte is pored into the battery can to precipitate the Co compound as $\beta\text{-Co(OH)}_2$ on the surface of the active material powder. The $\beta\text{-Co(OH)}_2$ is oxidized by a chemical treatment to form a three-dimensional network structure consisting of CoOOH in the pores. An alkaline secondary battery has such a positive electrode. As the Co compound, COF_2 powder having an average particle size less than $2\mu\text{m}$ is used in an amount of 3-15wt.%, preferably, 8-12wt.% to the total amount of the CoF_2 powder and the active material powder.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 6 9 4 6 6

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 4 日

(51) Int. Cl. ⁶H 0 1 M 4/62
4/32

識別記号

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 3 4 3 5 5 3

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 12 月 15 日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋
電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋
電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋
電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

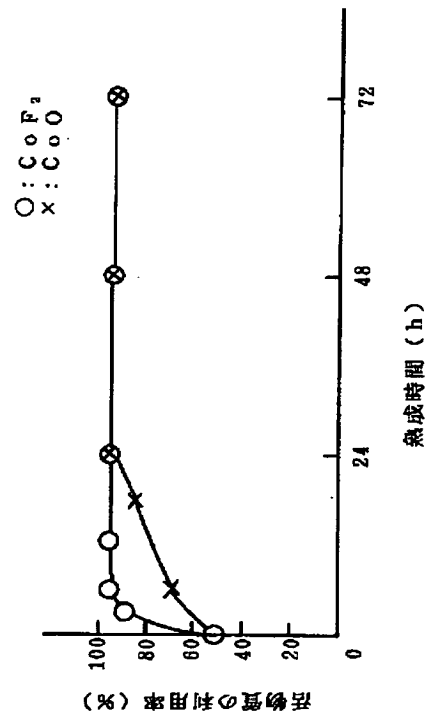
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57) 【要約】

【構成】水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末と、アルカリ電解液に可溶な Co 化合物と、水に増粘剤を溶解させて得た増粘剤溶液とを混練して得たスラリーを多孔性集電体の多孔内に充填し、乾燥固化させてなるペースト式ニッケル正極を、電池缶内に収納し、この電池缶内に前記アルカリ電解液を注液して前記 Co 化合物を β -Co(OH)₂ として前記活物質粉末の表面に析出させ、次いで化成処理により前記 β -Co(OH)₂ を酸化して CoOOH からなる 3 次元網目構造を前記多孔内に形成させてなる正極を備えたアルカリ二次電池において、前記 Co 化合物として、平均粒径 2 μ m 以下の CoF₂ 粉末が、当該 CoF₂ 粉末と前記活物質粉末との総量に対して 3 ~ 15 重量%、好ましくは 8 ~ 12 重量%用いられてなる。

【効果】CoF₂ 粉末はアルカリ電解液に対する溶解度が大きいので、熟成時間が短くて済む。このため、化成処理等の後工程に早期に移行することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末と、アルカリ電解液に可溶な C o 化合物と、水に増粘剤を溶解させて得た増粘剤溶液とを混練して得たスラリーを多孔性集電体の多孔内に充填し、乾燥固化させてなるペースト式ニッケル正極を、電池缶内に収納し、この電池缶内に前記アルカリ電解液を注液して前記 C o 化合物を $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ として前記活物質粉末の表面に析出させ、次いで化成処理により前記 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を酸化して C o O O H からなる 3 次元網目構造を前記多

孔内に形成させてなる正極を備えたアルカリ二次電池において、前記 C o 化合物として、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の C o F₂ 粉末が、当該 C o F₂ 粉末と前記活物質粉末との総量に対して 3~15 重量%用いられていることを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項 2】水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末と、アルカリ電解液に可溶な C o 化合物と、水に増粘剤を溶解させて得た増粘剤溶液とを混練して得たスラリーを多孔性集電体の多孔内に充填し、乾燥固化させてなるペースト式ニッケル正極を、電池缶内に収納し、この電池缶内に前記アルカリ電解液を注液して前記 C o 化合物を $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ として前記活物質粉末の表面に析出させ、次いで化成処理により前記 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を酸化して C o O O H からなる 3 次元網目構造を前記多

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ二次電池に係わり、詳しくは C o O O H からなる 3 次元網目構造（導電性のマトリックス）の形成時間（熟成時間）の短縮化により後工程たる化成処理工程などに早期に移行し得るペースト式ニッケル正極を備えたアルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ニッケル-カドミウム二次電池、ニッケル-水素化合物二次電池などの正極としてニッケル極を用いたアルカリ二次電池では、一般に焼結式ニッケル正極が用いられているが、近年、電池の製造工程の容易化及び電池の高容量化等を図るべくペースト式ニッケル極が提案され、また一部実用化されている。このペースト式ニッケル極は、正極活物質である粒状の水酸化ニッケルを含むスラリーをパンチングメタル等の 2 次元多孔質構造を有する導電性基体（多孔性集電体）又はスポンジ状若しくは繊維状の 3 次元構造を有する導電性基体（本明細書ではこれらも多孔性集電体に含める。）に充填することにより作製されて

いた。

【0003】しかしながら、このペースト式ニッケル正極では、かなりの大きさの孔径を有する多孔性集電体の多孔内に活物質が充填されることとなるため、多孔性集電体から離間して存在する活物質と多孔性集電体との間の抵抗は、多孔性集電体の近くに位置する活物質と多孔性集電体との間の抵抗に比し大きくなる。このため、ペースト式ニッケル正極には、全ての活物質が多孔性集電体に接して位置する焼結式ニッケル正極に比し、活物質の利用率が低いという問題が有った。

【0004】この問題を解決するべく、アルカリ電解液に可溶な C o O 粉末をスラリーに添加して正極を作製する方法が提案されている（特開昭 61-138458 号公報及び特開昭 62-256366 号公報）。この方法によれば、水酸化ニッケルの各粒子間に存在する C o O 粉末がアルカリ電解液に溶解して HCoOO^- となり、その後 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ として析出するという溶解、析出反応を経て均一な $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 層が各水酸化ニッケル粒子の表面に形成される。そして、この $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 層は、その後の充電により正極電位が貴になると酸化されて C o O O H に変化し、導電性の高い C o O O H からなる 3 次元網目構造が形成されるので、多孔性集電体から離間したところに位置する活物質と多孔性集電体との間の抵抗が小さくなり、活物質の利用率を高めることができる。なお、従来、上記 C o O 粉末としては、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 程度のものが一般に用いられていた。これは、C o O 粉末の平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えて大きくなるとアルカリ電解液に対する溶解度が小さくなり、一方 $1\mu\text{m}$ 未満に小さくなると、凝集して二次粒子を生成し易いため、同様にアルカリ電解液に対する溶解度が小さくなるからである。

【0005】しかしながら、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の C o O 粉末を用いてもアルカリ電解液への溶解量が十分な量であるとはいい難く、この結果活物質の利用率を十分に高めることができる程度に C o O O H からなる 3 次元網目構造を形成するには、電池組立後に 1 日以上放置して熟成する必要がある。このため、その後の化成処理等の後工程に早期に移行することができないという問題が有った。

【0006】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、短時間の熟成で正極中に $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を形成することができるため、化成処理等の後工程に早期に移行し得る、ペースト式ニッケル正極を備えたアルカリ二次電池を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るアルカリ二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、水酸化ニッケルを主成分とする活物質粉末と、アルカリ電解液に可溶な C o 化合物と、水に増

粘剤を溶解させて得た増粘剤溶液とを混練して得たスラリーを多孔性集電体の多孔内に充填し、乾燥固化させるなるペースト式ニッケル正極を、電池缶内に収納し、この電池缶内に前記アルカリ電解液を注液して前記C_o化合物をβ-C_o(OH)₂として前記活物質粉末の表面に析出させ、次いで化成処理により前記β-C_o(OH)₂を酸化してC_oOOHからなる3次元網目構造を前記多孔内に形成させてなる正極を備えたアルカリ二次電池において、前記C_o化合物として、平均粒径2μm以下のC_oF₂粉末が、当該C_oF₂粉末と前記活物質粉末との総量に対して3~15重量%用いられてなる。

【0008】本発明におけるC_oF₂粉末の添加量が、C_oF₂粉末と活物質粉末との総量に対して3~15重量%に規制されるのは、同添加量が3重量%未満の場合は、化成処理によりC_oOOHからなる3次元網目構造が十分に形成されないため、活物質の利用率が低下し、一方同添加量が15重量%を越えた場合は、C_oF₂粉末の量が多くなり過ぎて相対的に活物質の量が減少するため、活物質の利用率が低下し、いずれの場合も正極利用率の高い電池が得られないからである。

【0009】特に、電池容量の低下が小さくサイクル寿命の長い電池を得る上で、C_oF₂粉末の添加量を、C_oF₂粉末と活物質粉末との総量に対して8~12重量%に規制することが好ましい。C_oF₂粉末の添加量が8重量%未満の場合は、十分に発達した3次元網目構造が形成され難いため、また同添加量が12重量%を越えた場合は、活物質量の減少が容量低下をもたらすため、いずれの場合も充放電サイクル初期における電池容量が多少低下する。

【0010】また、C_oF₂粉末の平均粒径が2μm以下に規制されるのは、C_oF₂粉末の平均粒径が2μmを越えると、C_oF₂粉末のアルカリ電解液に対する溶解度が小さくなるため、またペースト調製時にC_oF₂粉末と水酸化ニッケル粉末とが均一に混合されずにC_oF₂粉末が偏在するため、熟成後化成処理を行っても充分発達した3次元網目構造が形成されず、いずれの場合も高い活物質の利用率を実現することができないからである。

【0011】

【作用】C_oF₂はC_oOに比べてアルカリ電解液に対する溶解度が大きいので、C_oF₂がHC_oOO⁻となり、次いでβ-C_o(OH)₂として水酸化ニッケルの粒子表面に析出するという溶解、析出反応、すなわち熟成が短時間裡に終了する。その結果、その後の化成処理などの後工程に早期に移行することが可能となる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】(実施例1) 単3型(AAサイズ)のアルカリ二次電池(本発明電池)を作製した。

【0014】〔正極〕膨化防止剤及び酸素過電圧上昇剤としての水酸化カドミウムを3重量%含有する水酸化ニッケルからなる活物質粉末と、後工程(後述の化成処理工程)でC_oOOHに化学変化して導電剤として機能する平均粒径1μmのC_oF₂粉末とを重量比で9:1の割合で混合したものを、増粘剤(正極作製後は結着剤としての働きを有する)としてのカルボキシメチルセルロースの0.5重量%水溶液に分散させてスラリーを調製した。次いで、このスラリーを、多孔度が95%で平均孔径が200μmのニッケルメッキ金属多孔体に充填した後、乾燥、成型して正極を作製した。なお、C_oF₂粉末の平均粒径は、レーザ回折式粒度分布計により測定した。

【0015】〔負極〕負極活物質としての酸化カドミウム100重量部と、補強剤としてのナイロン繊維1重量部とを、結着剤としてのヒドロキシプロピルセルロース5重量部の水溶液に分散させてスラリーを調製した。次いで、このスラリーを導電性の芯体に塗布した後乾燥することにより負極を作製した。

【0016】〔アルカリ電解液〕KOHとNaOHとLiOHとを重量比8:1:1で混合し、水に溶かして比重1.30のアルカリ電解液を調製した。

【0017】〔電池の作製〕以上の正負両極及びアルカリ電解液を用いて単3型の本発明電池BA1を作製した。なお、セパレータとしては、ポリアミド不織布を使用し、これに先のアルカリ電解液を含浸させた。

【0018】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、アルカリ電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に收容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0019】(比較例1) C_oF₂粉末の代わりに平均粒径1μmのC_oO粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、単3型の比較電池BC1を作製した。

【0020】〔熟成期間と活物質の利用率との関係〕本発明電池BA1及び比較電池BC1について、熟成前又は25°Cで所定期間熟成後に0.1Cの電流で16時間充電した後、1Cの電流で放電終止電圧0.8Vまで放電するという充放電工程を10回繰り返した。これは、化成処理を施して正極中にC_oOOHからなる3次

元網目構造を形成するとともに、放電容量の安定化を図るためである。そして、放電容量が安定した10回目の放電時に各電池の放電容量を測定した後、下記算出式に基づいて活物質の利用効率を算出し、熟成時間と活物質の利用効率との関係を調べた。結果を図2に示す。

【0021】活物質の利用効率(%) = 10回目の放電容量(mAh) × 100 / 活物質重量(g) × 単位重量当たりの理論容量[285(mAh/g)]

【0022】図2は、各電池の放電特性を、縦軸に各電池の活物質の利用効率(%)を、また横軸に熟成時間

(h)をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA1では6時間熟成すれば活物質の利用効率が96%まで上昇しているのに対して、比較電池BC1では24時間熟成しないと活物質の利用効率が96%まで上昇しない。このことから、CoF₂粉末を用いることにより、短時間裡にβ-Co(OH)₂が正極中に形成されることが分かる。

【0023】<CoF₂粉末の平均粒径と活物質の利用効率との関係>上記CoF₂粉末の平均粒径を0.5μm、2μm、2.5μm、3μm、4μm又は5μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池及び比較電池を作製した。次いで、6時間熟成した後、先と同じ条件で10回充放電し10回目の各電池の活物質の利用効率を前記算出式から求め、CoF₂粉末の平均粒径と活物質の利用効率との関係を調べた。結果を図3に示す。なお、図3には、先の図2に示した本発明電池BA1(CoF₂粉末の平均粒径:1μm)の活物質の利用効率も、比較の便宜のために示してある。

【0024】図3は、各電池の放電特性を、縦軸に活物質の利用効率(%)を、また横軸にCoF₂粉末の平均粒径(μm)をとって示したグラフであり、同図に示すようにCoF₂粉末の平均粒径を2μm以下とした場合に、活物質の利用効率を高くすることができ、優れた放電特性を示すアルカリ二次電池が得られることが分かる。したがって、CoF₂粉末の平均粒径は2μm以下に規制する必要がある。

【0025】<CoF₂粉末及びCoO粉末のアルカリ水溶液に対する溶解度と攪拌時間との関係>25°Cの雰囲気下で、平均粒径がそれぞれ1μm、2μm又は5μmのCoF₂粉末及び平均粒径が1μmのCoO粉末をKOH溶液中に添加して所定時間攪拌し、CoF₂粉末及びCoO粉末のアルカリ水溶液に対する溶解量(アルカリ水溶液1リットル当たりのCo²⁺の量)を求め、CoF₂粉末及びCoO粉末のアルカリ水溶液に対する溶解度と攪拌時間との関係を調べた。結果を図4に示す。

【0026】図4は、上記各平均粒径のCoF₂粉末及びCoO粉末のアルカリ水溶液に対する溶解量を、縦軸にCoF₂粉末及びCoO粉末のアルカリ水溶液に対する溶解量(mg/リットル)を、また横軸に攪拌時間

(h)をとって示したグラフであり、同図に示すように平均粒径が2μm以下のCoF₂粉末は攪拌時間の長さに関わらず平均粒径が1μmのCoO粉末よりアルカリ水溶液に対する溶解量が多くなっているが、平均粒径が5μmのCoF₂粉末は攪拌時間の長さに関わらず平均粒径が1μmのCoO粉末よりアルカリ水溶液への溶解量が少なくなっていることが分かる。

【0027】このようにCoF₂粉末の平均粒径が2μmを超えるとアルカリ水溶液への溶解度が小さくなること等に起因して、CoF₂粉末の平均粒径が2μmを超えると前記図3に示すように活物質の利用効率が低下するのである。

【0028】<CoF₂粉末の添加量と活物質の利用効率との関係>CoF₂粉末の添加量を、無添加(0重量%)、1重量%、2重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、13重量%、15重量%、16重量%又は18重量%(重量%は水酸化カドミウムを3重量%含有する活物質粉末とCoF₂粉末との総量を100重量%としたときの比率であり、以下に登場する重量%も同義である。)としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池及び比較電池を作製した。また、上記と同様にして添加量を変え、且つ、CoF₂粉末の平均粒径を、それぞれ2μm、0.75μm又は0.5μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池及び比較電池を作製した。次いで、各電池を6時間熟成した後、先と同じ条件で10サイクル充放電を繰り返し10サイクル目の各電池の活物質の利用効率を前記算出式から求め、CoF₂粉末の添加量と活物質の利用効率との関係を調べた。結果を図5に示す。

【0029】図5は、各電池の放電特性を、縦軸に活物質の利用効率(%)を、また横軸にCoF₂粉末の添加量(重量%)をとって示したグラフであり、同図に示すようにCoF₂粉末の粒径に関わらずその添加量を3~15重量%とした場合に、活物質の利用効率を大きくすることができ、放電特性に優れたアルカリ二次電池が得られることが分かる。したがって、CoF₂粉末の添加量は、CoF₂粉末と活物質粉末との総量に対して3~15重量%の範囲に規制する必要がある。

【0030】<CoF₂粉末の添加量と100サイクル目の電池容量残存率との関係>CoF₂粉末の好適な添加範囲を見出すべく、以下の試験を行った。

【0031】上記CoF₂の添加量を3重量%、4重量%、6重量%、8重量%、10重量%、12重量%、14重量%又は16重量%としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池を作製した。また、上記と同様にして添加量を変え、且つ、CoF₂の平均粒径を、それぞれ2μm、0.75μm又は0.5μmとしたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池を作製した。これらの各電池を6時間熟成した後、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行って各電池の100サイクル目の電

池容量残存率を求め、 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量と電池容量残存率との関係を調べた。結果を図6に示す。なお、100サイクル目の電池容量残存率とは、1サイクル目の電池容量に対する100サイクル目の電池容量の比率である。

【0032】図6は、各電池のサイクル特性を、縦軸に100サイクル目の電池容量残存率(%)を、また横軸に $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量(重量%)をとって示したグラフであり、同図に示すように $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の平均粒径に関わらず $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量を8~12重量%とした場合に、100サイクル目の電池容量残存率を大きくすることができ、サイクル特性が優れたアルカリ二次電池が得られることが分かる。したがって、 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量は、 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末と活物質粉末との総量に対して8~12重量%の範囲であることが好ましい。

【0033】叙上の実施例では、本発明を単3型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電池はその形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、他の種々の形状のアルカリ二次電池に適用し得るものである。

【0034】

【発明の効果】 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末はアルカリ電解液に対する

溶解度が大きいので、熟成時間が短くて済む。このため、化成処理等の後工程に早期に移行することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】単3型の本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池の各熟成時間(h)と活物質の利用率(%)との関係を示すグラフである。

【図3】 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の平均粒径(μm)と活物質の利用率(%)との関係を示すグラフである。

10 【図4】攪拌時間(h)と $\text{C}\circ\text{O}$ 粉末及び $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末のアルカリ水溶液に対する溶解量($\text{mg}/\text{リットル}$)との関係を示すグラフである。

【図5】 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量(重量%)と活物質の利用率(%)との関係を示すグラフである。

【図6】 $\text{C}\circ\text{F}_2$ 粉末の添加量(重量%)と電池容量残存率(%)との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

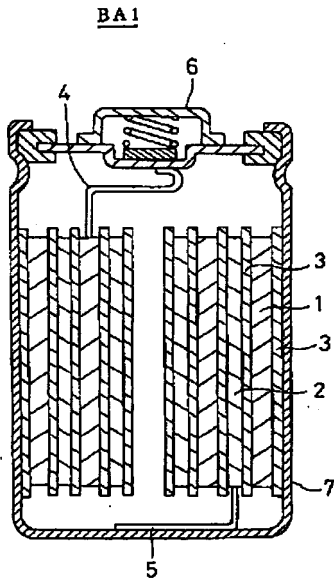
BA1 本発明電池

1 正極

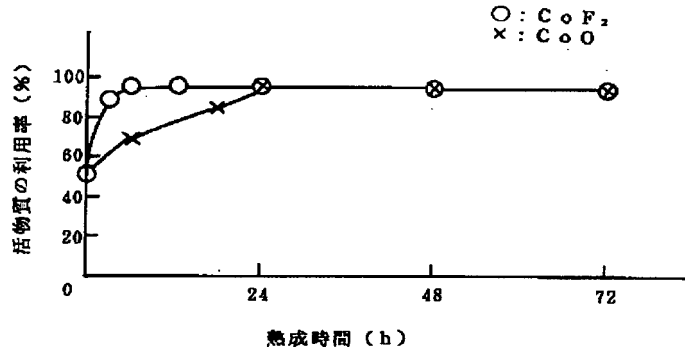
20 2 負極

3 セパレータ

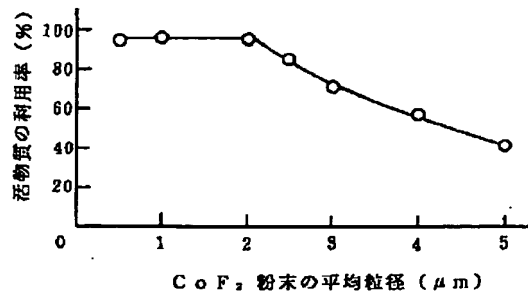
【図1】



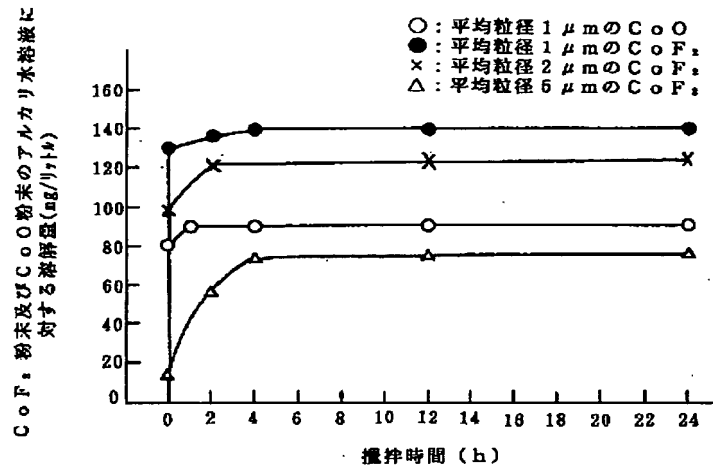
【図2】



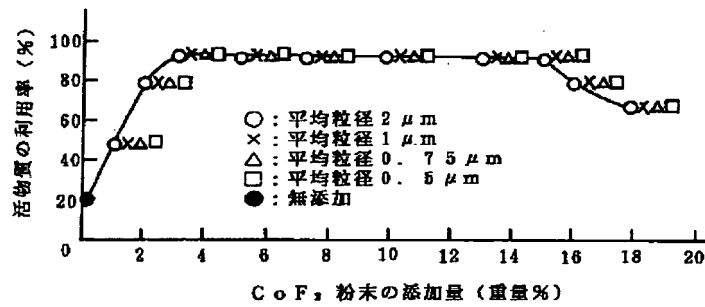
【図3】



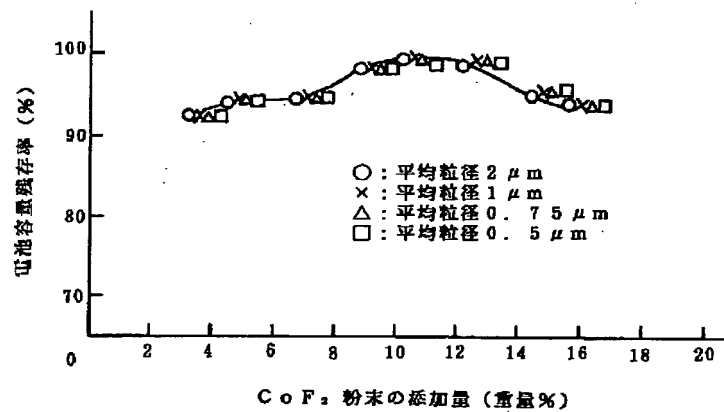
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内